

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-308860

(P2000-308860A)

(43)公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

B 0 8 B 3/08

B 6 0 S 1/60

C 0 8 J 7/04

C 1 1 D 3/04

G 0 2 B 1/10

F I

テ-マコ-ト(参考)

B 0 8 B 3/08

A 2 K 0 0 9

B 6 0 S 1/60

E 3 B 2 0 1

C 0 8 J 7/04

S 3 D 0 2 5

C 1 1 D 3/04

4 F 0 0 6

G 0 2 B 1/10

Z 4 H 0 0 3

審査請求 未請求 請求項の数16 OL (全 12 頁)

(21)出願番号

特願平11-98191

(22)出願日

平成11年4月5日 (1999.4.5)

(31)優先権主張番号

特願平11-47139

(32)優先日

平成11年2月24日 (1999.2.24)

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(71)出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72)発明者 高橋 一雄

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72)発明者 武田 宏二

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72)発明者 平河 智博

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合材の清浄化方法及びセルフクリーニング性複合材機構

(57)【要約】

【課題】付着汚れの負荷の大きな場合でも凹凸構造を有する表面層を備えた複合材表面を清浄な状態に維持する方法の提供。

【解決手段】凹凸構造を有する表面層を備えた複合材を準備する工程と、前記複合材表面をアルカリ水で洗浄する工程を含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複合材表面を清浄化する方法であつて、光触媒性のない親水性表面層を備えた複合材を準備する工程と、前記層表面をアルカリ水で洗浄する工程を含むことを特徴とする複合材の清浄化方法。

【請求項2】 前記光触媒性のない親水性表面層は、凹凸構造であることを特徴とする請求項1に記載の複合材の清浄化方法。

【請求項3】 前記複合材は、原子間力顕微鏡で測定した複合材表面の任意の位置における凹凸の平均高さおよび平均幅が、0.4nm以上200nm以下であり、中心線平均表面粗さRaが0.1nm以上50nm以下である凹凸構造を有することを特徴とする請求項1に記載の複合材の清浄化方法。

【請求項4】 前記凹凸構造の平均高さが0.8nm以上40nm以下、平均幅が9nm以上100nm以下、中心線平均表面粗さRaが0.1nm以上10nm以下であることを特徴とする請求項2に記載の複合材の清浄化方法。

【請求項5】 前記光触媒性のない親水性表面層は、最表面に界面活性剤及び／又は親水性物質及び水に対し徐放性を有する徐放性物質が固定されていることを特徴とする請求項1に記載の複合材の清浄化方法。

【請求項6】 前記層表面を洗浄するアルカリ水は、pHが8.0以上13.3以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の複合材の清浄化方法。

【請求項7】 前記アルカリ水には、さらに界面活性剤を含むことを特徴とする請求項6に記載の複合材の清浄化方法。

【請求項8】 光触媒性のない親水性表面層を備えた複合材と、前記層表面をアルカリ水で洗浄する装置を具備することを特徴とするセルフクリーニング性複合材機構。

【請求項9】 前記光触媒性のない親水性表面層は、凹凸構造であることを特徴とする請求項8に記載のセルフクリーニング性複合材機構。

【請求項10】 前記複合材は、原子間力顕微鏡で測定した複合材表面の任意の位置における凹凸の平均高さおよび平均幅が、0.4nm以上200nm以下であり、中心線平均表面粗さRaが0.1nm以上50nm以下である凹凸構造を有することを特徴とする請求項8に記載のセルフクリーニング性複合材機構。

【請求項11】 前記凹凸構造の平均高さが0.8nm以上40nm以下、平均幅が9nm以上100nm以下、中心線平均表面粗さRaが0.1nm以上10nm以下であることを特徴とする請求項8に記載のセルフクリーニング性複合材機構。

【請求項12】 前記層表面を洗浄するアルカリ水は、pHが8.0以上13.3以下であることを特徴と

する請求項8～11のいずれか一項に記載のセルフクリーニング性複合材機構。

【請求項13】 前記アルカリ水には、さらに界面活性剤が含むことを特徴とする請求項12に記載のセルフクリーニング性複合材機構。

【請求項14】 前記複合材は、浴室用部材であることを特徴とする請求項8～13のいずれか一項に記載のセルフクリーニング性複合材機構。

【請求項15】 前記浴室用部材は、浴室用鏡であることを特徴とする請求項14に記載のセルフクリーニング性複合材機構。

【請求項16】 前記複合材は、浴槽、浴室用壁材、浴室用床材、浴室用グレーティング、浴室用天井、シャワーフック、浴槽ハンドグリップ、浴槽エプロン部、浴槽排水栓、浴室用窓、浴室用窓枠、浴室窓の床板、浴室照明器具、排水目皿、排水ピット、浴室扉、浴室扉枠、浴室窓の桟、浴室扉の桟、すのこ、マット、石鹼置き、手桶、浴室用鏡、風呂椅子、ランスファーボード、給湯機、浴室用収納棚、浴室用手すり、風呂蓋、浴室用タオル掛け、シャワーチェア、洗面器置き台等の浴室用部材、ごとく、台所用キッチンパック、台所用床材、シンク、キッチンカウンタ、排水籠、食器乾燥機、食器洗浄器、コンロ、レンジフード、換気扇、コンロ着火部、コンロのつまみ等の台所用部材、小便器、大便器、便器用トラップ、便器用配管、トイレ用床材、トイレ用壁材、トイレ用天井、ボールタップ、止水栓、紙巻き器、便座、昇降便座、トイレ用扉、トイレブース用鍵、トイレ用タオル掛け、便蓋、トイレ用手すり、トイレ用カウンタ、ラッシュバルブ、タンク、洗浄機能付き便座の吐水ノズル等のトイレ用部材、洗面ボウル、洗面トラップ、洗面所用鏡、洗面用収納棚、排水栓、歯ブラシ立て、洗面鏡用照明器具、洗面カウンタ、水石鹼供給器、洗面器、口腔洗浄器、手指乾燥機、回転タイル等の洗面用部材、洗濯槽、洗濯機蓋、洗濯機パン、脱水槽、空調機フィルタ、タッチパネル、水栓金具、人体検知センサーのカバー、シャワーホース、シャワーヘッド、シャワー吐水部、シーラント、目地のいずれかであることを特徴とする請求項8～13に記載のセルフクリーニング性複合材機構。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光触媒性のない親水性表面層を備えた部材や物品表面の清浄化方法及び光触媒性のない親水性表面層を備えた部材や物品表面を長期にわたり人手をかけずに清浄に保つための機構に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 特開平8-11631号によれば、部材表面に凹凸構造を有する膜を形成したことにより、毛細管現象により表面の濡れ性が向上し、親水性が高められ

て防曇性が得られる。よって、凹凸構造を有する表面層を備えた親水性部材では、前記の現象により部材表面の初期の親水性は、極めて良好であるため、汚れが付着した場合も水洗浄により落とすことが可能であり、防曇性も良好に発揮できる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら凹凸構造を形成する孔は、くさび状等の様々な複雑な形状をしているために浴室等の汚染負荷が高い環境にて使用した場合には、どうしても水洗浄では落とせず、残ってしまう汚れがある。それらが蓄積され、固着していくために次第に孔が埋まり、平滑な面となることから徐々に親水性が失われ、防曇性、防汚性は発揮されなくなり、水洗浄だけでは、表面を清浄な状態に保つことができないという問題がある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明では、上記課題を解決すべく、光触媒性のない親水性表面層を備えた複合材を準備する工程と、前記層表面をアルカリ水で洗浄する工程を含むことを特徴とする複合材の清浄化方法、及び光触媒性のない親水性表面層を備えた複合材と、前記層表面をアルカリ水で洗浄する装置を具備することを特徴とするセルフクリーニング性複合材機構を提供する。本発明によれば、光触媒性のない親水性表面層を備えた複合材表面にある程度汚れが付着した場合、アルカリ洗浄を行なうことにより部材表面の孔に埋まっている汚れを溶かし出し、部材表面を清浄化するとともに親水性を回復させることができとなる。また、複合材表面が汚染負荷等により汚れた場合には定期的にアルカリ洗浄を行うことにより、清浄でかつ高い親水性表面を繰り返し再現することができるために長期間の防汚防曇性が発揮できる。

【0005】本発明の好ましい態様においては、凹凸形状は、原子間力顕微鏡で測定した複合材表面の任意の位置における凹凸の高さ及び幅が0.4nm以上200nm以下、中心線平均表面粗さRaが、0.1nm以上50nm以下である凹凸構造を形成する。より好ましくは凹凸平均高さ0.8nm以上40nm以下、凹凸平均幅9nm以上100nm以下、中心線平均表面粗さRa0.1nm以上10nm以下とする。複合材表面にこのような凹凸構造を形成することによって、高度な親水性を呈し、十分な曇り防止、水滴防止効果を発揮し、汚染物の付着防止の向上した物品の提供が可能になる。

【0006】本発明の好ましい態様においては、複合材の最表面に界面活性剤及び／又は親水性物質及び徐放性物質を固定させることにより、界面活性剤や親水性物質がすぐに流れ落ちてしまわないよう徐々に放出させながら、親水性を維持しつつ、汚れを容易に引き剥がし、複合材の防曇・防汚性を長期間にわたって持続させることを可能にする。

【0007】本発明の好ましい態様においては、複合材表面を洗浄するアルカリ水は、pH値が8.0以上13.3以下であるようにすることが好ましい。より好ましくは、10.0以上13.3以下、さらに好ましくは11.0以上13.3以下であるようにする。このpH範囲のアルカリ水を使用することにより、複合材の親水性が良好に回復し、防汚性が向上する。pH値は、高ければ高いほど防汚性も向上するが、基材への影響、とりわけ基材の耐久性、取り扱い上の安全性などを考慮するとpH値は13.3以下とすることが好ましい。pH値が13.3に相当するアルカリ性の洗剤は市販されているため、特に安全面で問題ないと判断できるからである。

【0008】本発明の好ましい態様においては、洗浄水として使用するアルカリ水中には界面活性剤を入れるのが好ましい。複合材表面の汚れがひどく、撥水化している場合においては、アルカリ水をかけてもはじいて汚れが分解できない、あるいは細かい溝まで入りにくい場合がある。そのような場合には界面活性剤をアルカリ水中に混入すれば、部材表面の汚れとアルカリ水のなじみがよくなり洗浄水がはじくことなく複合材表面を覆い、アルカリ水による洗浄効果がさらに向上するのである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。本発明の利用可能な複合材は、住宅内の水周りで使用される物品に限定されず、広く利用できる。例えば、車両用ミラー、道路鏡、歯科用鏡、浴室用鏡、洗面所用鏡等の鏡、光学レンズ、写真機レンズ、内視鏡レンズ、照明用レンズ、半導体用レンズ、複写機用レンズ、眼鏡レンズ等のレンズ、プリズム、建造物用窓ガラス、自動車用窓ガラス、鉄道車両用窓ガラス、航空機用窓ガラス、船舶用窓ガラス、潜水艇用窓ガラス等の乗物用窓ガラス、オートバイの風防ガラス、ヘルメットシールド、ゴーグル、防護用マスクのシールド、スポーツ用マスクのシールド、冷凍食品陳列ケース、保温ショーケース、加熱食品用透明蓋、計器盤カバー、車両用照明灯カバー等の透明部材、建材、タイル、建物外装、建物内装、窓枠、構造部材、自動車外装、鉄道車両外装、航空機外装、船舶外装等の乗物外装、浴室用窓、浴室照明器具、浴室用壁材、浴室用床材、浴槽、浴室用グレーティング、浴室用天井、シャワーフック、浴槽ハンドグリップ、浴槽エプロン部、浴槽排水栓、浴室用窓、浴室用窓枠、浴室窓の床板、浴室照明器具、排水目皿、排水ピット、浴室扉、浴室扉枠、浴室窓の桟、浴室扉の桟、すのこ、マット、石鹼置き、手桶、風呂椅子、トランクボード、給湯機、浴室用収納棚、浴室用手すり、風呂蓋、浴室用タオル掛け、シャワーチェア、洗面器置き台等の浴室用部材、ごとく、台所用品、食器、流し、調理レンジ、キッチンフード、台所用キッチンパック、台所

用床材、シンク、キッチンカウンタ、排水管、食器乾燥機、食器洗浄器、コンロ、レンジフード、換気扇、コンロ着火部、コンロのつまみ等の台所用部材、便器タンク、手洗器、便器サナ、小便器、大便器、便器用トラップ、便器用配管、トイレ用床材、トイレ用壁材、トイレ用天井、ボールタップ、止水栓、紙巻き器、便座、昇降便座、トイレ用扉、トイレブース用鍵、トイレ用タオル掛け、便蓋、トイレ用手すり、トイレ用カウンタ、ラッシャーバルブ、タンク、洗浄機能付き便座の吐水ノズル等のトイレ用部材、洗面ボウル、洗面トラップ、洗面用収納棚、排水栓、歯ブラシ立て、洗面鏡用照明器具、洗面カウンタ、水石鹼供給器、洗面器、口腔洗浄器、手指乾燥機、回転タオル等の洗面用部材、洗濯槽、洗濯機蓋、洗濯機パン、脱水槽、空調機フィルタ、タッチパネル、水栓金具、人体検知センサーのカバー、シャワーホース、シャワーヘッド、シャワー吐水部、シーラント、目地、さらには塗装物、機械装置、物品外装、防塵カバー、交通標識、各種表示装置、広告塔、道路用防音壁、道路用遮音壁、鉄道用遮音壁、橋梁、ガードレール外装、トンネル内装、碍子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニールハウス、住宅設備、照明器具、照明カバー、傘、墓石等に好適に利用できる。

【0010】本発明において、界面活性剤及び／又は親水性物質及び徐放性物質を部材表面に塗布する方法は、公知の方法から適宜選択すればよく、エアーガン、エアレスガン、エアゾールスプレー等を用いたスプレーティング法、スピンドルティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、ロールコーティング法、刷毛塗り法、スponジ塗り等があげられるが、これらに限定されるものではない。また、前記塗布液を部材表面に塗布する前の処理として、各種シャンプーやプライマー類、洗浄剤、コンパウンド類、帯電防止剤等を用いることもできる。

【0011】本発明において、界面活性剤及び／又は親水性物質及び徐放性物質を部材表面に固定する方法としては、部材の特性に合わせて周知の方法より適宜選定されれば良いが、部材表面に塗布した後、熱、紫外線等の電磁波、電子線等の放射線などによって強固に固定させることも可能である。

【0012】本発明において、親水性物質としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、及びこれらの塩類を含むポリアクリル酸塩類、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレンオキサイドなどのポリアルキレンオキサイドなどが利用できる。その他にも、ポリ2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリオキサソリン、ポリビニルアルコール系、エチレンビニルアルコール共重合体、イソブチレン無水マレイン酸共重合体系、ポリアクリル酸アミド系、ポリオキシエチレン系、多糖類系高分子が挙げられる。多糖類としては、ビスコース、ヒドロキシエチ

ルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース系、可溶性デンプン、カルボキシメチルデンプン、ジアルデヒドデンプンなどのデンプン系、その他アガロース、ヒアルロン酸などが挙げられる。上記の他にも、2-ヒドロキシエチルメタクリレートのモノマーや、デキストラン、アルギン酸、アルギン酸ナトリウム、カラジーナンなどの水溶性高分子、セピオライト、カオリン、シリカゲル、水ガラスなど水溶性無機物も使用可能である。

【0013】本発明において、徐放性物質とは、水がかかると徐々に溶解する物質、または、そのものは水に溶けないが、界面活性剤や親水性物質を徐放できる物質のことである。徐々に溶解する物質としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレンオキサイド、ポリフェニレンオキサイドなどのポリエーテル、これらポリエーテルの変性物の他、疎水性のポリプロピレングリコールに親水基としてエチレンオキサイドを付加させブロックポリマーとしたブルロニック系高分子活性剤が挙げられる。そのものは水に溶けないが、界面活性剤や親水性物質を徐放できる物質としては、メチルセルロース、エチルセルロースなどが使用可能である。徐放性物質を使用することにより、界面活性剤や親水性物質がすぐに流れ出してしまうのを制御し、適量を徐々に溶け出させるようにコントロールするのである。

【0014】アルカリ水洗浄装置は、便器配管に接続し便器洗浄とともに凹凸構造を有する表面層を備えた便器表面に吐水するなどのように機材に組み込んでもよいし、浴室の棚等にアルカリ水噴霧器を設け、凹凸構造を有する表面層を備えた浴室用部材にかけるようにするなどのように複合材とは独立に設けてもよい。

【0015】アルカリ水で使用するものは特に限定されるものではないが、例えば、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属炭酸塩の他にもアンモニア、アミン等の有機アルカリ、石鹼が利用可能である。但し、石鹼は、短期的な洗浄回復はよいが、金属石鹼をつくるためにその部分は撥水性を呈するため長期的な使用には適さない場合がある。上記の他にも、水道水を電気分解して得られたアルカリ水、イオン交換により得られたアルカリ水を使用することも可能である。

【0016】洗浄水中には界面活性剤を入れるとさらに好ましい。複合材表面の汚れがひどく、撥水化しているような場合においては、アルカリ水をかけてはじいて汚れが分解できない、あるいは細かい溝まで入りにくい場合がある。そのような場合には、界面活性剤を洗浄水中に混入すれば、部材表面の汚れとアルカリ水のなじみがよくなり洗浄水がはじくことなく複合材表面を覆い、アルカリ水による洗浄効果がさらに向上するのである。ここで界面活性剤としては、例えば、スルホン酸ポリオ

キシエチレンアルキルフェニルエーテルアンモニウム塩、スルホン酸ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルナトリウム塩、脂肪酸カリセッケン、脂肪酸ナトリウムセッケン、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、アルキルサルフェートソーダ塩、アルキルエーテルサルフェートソーダ塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートソーダ塩、アルキルサルフェートTEA塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートTEA塩、2-エチルヘキシルアルキル硫酸エステルナトリウム塩、アシルメチルタウリン酸ナトリウム、ラウロイルメチルタウリン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ポリカルボン酸、オレオイルザルコシン、アミドエーテルサルフェート、ラウロイルザルコシンエート、スルホFAエステルナトリウム塩等のアノイオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンアセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウラート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレエート、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリエーテル変性シリコーン、ポリエスチル変性シリコーン、ソルビタンラウラート、ソルビタンステアレート、ソルビタンパルミート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンラウラート、ポリオキシエチレンソルビタンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンパルミート、ポリオキシエチレンソルビタンオレエート、グリセロールステアレート、ポリグリセリン脂肪酸エステル、アルキルアルキロールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、オキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンオクタデシルアミン、ポリオキシエチレンアルキルプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンステアレート等のノニオン性界面活性剤；ジメチルアルキルベタイン、アルキルグリシン、アミドベタイン、イミダゾリン等の両性界面活性剤；オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチル

ベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、1-ヒドロキシ-2-アルキルイミダゾリン4級塩、アルキルイソキノリニウムプロマイド、高分子アミン、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルイミダゾリン4級塩、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、アルキルプロピレンジアミン酢酸塩、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤等が使用できる。

【0017】また、洗浄水中には、シリカゾル、炭酸カルシウム、歯磨き粉、酸化セリウムを主体とする希土類元素化合物であるバストネサイトや $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 微粒子や $\text{MnO}_2$ のようなマンガン酸化物微粒子、 $\text{CeO}_2$ の微粒子スラリー、及び安定なフッ素化合物としての $\text{CaF}_2$ の微粒子スラリー、微粒子のシリカ等の研磨材を添加してもよい。研磨材を添加した洗浄水にて複合材表面の洗浄を行うことにより、研磨材により、複合材表面がキズつかない程度で汚れを除去する。仮に、シリカゾルが複合材表面に残ったとしても親水性を良好に発揮する効果として働くために実用上問題はない。例えば、市販のルックお風呂のみがき洗い（弱アルカリ性、超ミクロ粒子入り、ライオン製）を用いることにより、前記のような効果を発揮することが可能である。

【0018】さらに洗浄水中には、有機溶剤を混入させてもよい。有機溶剤は、有機汚れを溶解除去する作用があることから複合材表面における清浄かつ親水性等を良好に繰り返し回復させることが可能になる。有機溶剤としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、セロソルブ類、カルビトール類、ポリプロピレングリコール類等が挙げられる。

【0019】本発明において、凹凸構造を有する表面層を備えた複合材の形態としていくつか挙げることができる。第一の形態としては、基材そのものが凹凸構造を有するようになるのが好ましい。第二の形態としては、凹凸構造を有する基材と、前記凹凸構造を有する基材表面に接合された金属酸化物を含有する被膜は、基材の凹凸構造が反映されたことにより凹凸構造を有するようになるのが好ましい。第三の形態としては、基材と、前記基材表面に接合された金属酸化物を含有する被膜が凹凸構造を有するようになるのが好ましい。第四の形態としては、基材と、前記基材表面に接合された被膜が金属酸化物を含有し、かつ凹凸構造を有する被膜と、前記金属酸化物を含有し、かつ凹凸構造を有する被膜に接合された金属酸化物を含有する被膜が凹凸構造を有するようになるのが好ましい。よって、複合材は、上記4つの凹凸構造を備えることにより、高度な親水性を呈し、防疊性、

防汚性の向上が可能となる。また、本発明において、凹凸構造とは、多孔質構造を含んだものである。

【0020】本発明において、凹凸形状は、基材表面に原子間力顕微鏡で測定した基材表面の任意の位置における凹凸の高さ及び幅が0.4nm以上200nm以下、中心線平均表面粗さRaが、0.1nm以上50nm以下である凹凸構造を形成する。より好ましくは凹凸平均高さ0.8nm以上40nm以下、凹凸平均幅9nm以上100nm以下、中心線平均表面粗さRa0.1nm以上10nm以下とする。基材表面にこのような凹凸構造を形成することによって、基材の質感をそこなうことなく、高度な親水性を呈し、十分な疊り防止、水滴防止効果を発揮し、汚染物の付着防止の向上した物品の提供が可能になる。基材表面の凹凸の高さ、幅、表面粗さは原子間力顕微鏡を用いて求めることができる。複雑でかつ微細な凹凸表面を測定する際には、表面の吸着水、表面に入り込んだ気体がじやまをして、接触式の表面粗さ計では正確な値を知ることができないため、原子間力顕微鏡を用いて測定することが好ましい。凹凸の高さ及び幅は可視光の波長の1/2、すなわち、200nm以下とすることが好ましい。光の干渉による表面層の発色を防止することができ、基材の質感をそこなうことがないからである。また、凹凸の高さ及び幅は0.4nm以上であることが好ましい。これ以上凹凸の高さ及び幅が小さいと、機械的な強度が確保できない。表面粗さは、主に凹凸の高さによって決まり、図1に示す模式的な表面の断面においては、表面粗さ(Ra)=高さ/4となる。ここでは、凹凸の高さは0.4nm以上200nm以下であることが好ましいので、表面粗さは0.1nm以上50nm以下が好ましい。

【0021】本発明において、凹凸構造はフラクタル構造であることが好ましい。フラクタル構造とは、基材の表面に大きい周期の凹凸構造とその構造の中に小さい周期の凹凸構造を含む多段の凹凸構造である。フラクタル構造、つまり凹凸の中に更に細かい凹凸がある複雑な構造とすることで、基材表面の保水力を高め、さらに高度な親水性を発現させることが可能となる。

【0022】本発明において、基材の材質は、セラミック、陶磁器材料、金属、ガラス、プラスチック、化粧合板、ケイ酸カルシウム、モルタルあるいはそれらの複合物等基本的に何でもよい。基材の形状もどのようなものでもよく、例えば、鏡、タイル、窓ガラス、壁材、床材等の板状物や、球状物、円柱状物、円筒状物、棒状物、角柱状物、中空の角柱状物などの単純形状のものでも、衛生陶器、洗面台、浴槽、流し台等およびその付属品などの複雑形状のものでもよい。

【0023】本発明において、基材表面に凹凸を形成する方法としては、限定されるものではなく、公知の方法より選択すれば良いが、ゾル塗布法、めっき法、CVD法、スパッタリング、真空蒸着法などによって、図2の

ように基材表面上に微細な凹凸を有する膜を形成する方法、サンドブラスト、エッティングなどによって、図3のように、基材に直接凹凸を形成する方法、成形型上に微細な凹凸を形成して基材に凹凸を転写する方法などがある。

【0024】本発明において、ケミカルエッティングにより基材表面に凹凸を形成することが好ましい。ケミカルエッティングとは、基材を例えば酸、アルカリ、過酸化物の溶液に浸漬あるいはその溶液を加温した際に発生する蒸気に接触させ、その化学反応によって表面処理を行う方法である。使用する溶液としては、塩酸、硫酸、硫化アンモニウム、フッ酸、フッ化ホウ素、ケイフッ化水素酸等の水溶液が挙げられる。

【0025】本発明において、機械的エッティングにより基材表面又はゾル塗布法、めっき法、CVD法、スパッタリング、真空蒸着法などによって、基材表面上に形成された微細な凹凸を有する膜に凹凸を形成することが好ましい。機械的エッティングとは、機械的に表面を研磨あるいは侵食させる方法であるが、金属酸化物粒子、研磨紙、研磨材、ナイロン不織布、たわしなどを鏡表面に目視で確認できないくらいの微細に表面加工できるものなら何を使用しても構わない。また、研磨材としては、微粒子のシリカ、炭酸カルシウム、歯磨き粉、酸化セリウムを主体とする希土類元素化合物であるバストネサイトやFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>微粒子やMnO<sub>2</sub>のようなマンガン酸化物微粒子、CeO<sub>2</sub>の微粒子スラリー、及び安定なフッ素化合物としてのCaF<sub>2</sub>の微粒子スラリー等が挙げられ、それらの研磨材は小さく、研磨対象物と同等かそれより柔らかいものであることが好ましい。これらの研磨材を利用することによりガラスに対しては、化学反応し、化学・機械研磨が行われ、他の研磨対象物については機械研磨が行われ、目視によるキズや疊りを発生させることなく効率良く研磨対象物に凹凸を形成することができる。また、複合材表面が汚染負荷等により汚れが付着し、親水性、防汚性、防疊性が失われたとしても上記研磨材により磨き洗いをすることにより良好に清浄でかつ親水性等を繰り返し回復させることができる。研磨方法としては、前記研磨材をスポンジ表面に固定させたもので磨いてもよいし、研磨を行う手段としてはどのような方法でもよい。例えば、市販のルックお風呂のみがき洗い(弱アルカリ性、超ミクロ粒子入り、ライオン製)を用いることにより、前記のような効果を発揮することが可能である。

【0026】本発明において、金属酸化物の1種以上を含有する層を基材表面に被覆形成することが好ましい。これによれば、高度な親水性を呈する所望の凹凸を容易に形成することができる。前記酸化物を被覆形成する方法としては、ゾル塗布法、真空蒸着法、スパッタリング、CVD法、めっき法など公知の方法から選択してもよく、また、それ以外でも良い。ゾル塗布法によれば、

基材の大きさ、形状によって、設備上の制約をうけることがないので、特別の設備を要せず、簡便に実施することができる。CVD法、スパッタリング、真空蒸着法によれば、大きな基材への適用は設備上制約を受けるが、均一で安定した薄膜を形成することが可能となる。これらの方において処理温度を高くすることにより、耐アルカリ性、耐温水性などの耐久性をより向上させることができるものである。

【0027】本発明において、前記酸化物の被膜の厚みは400nm以下となるようにする。特に1種類の酸化物で400nmを超える被膜を形成した場合には、光の干渉による干渉縞、白濁などが発生し、外観上の不具合が生じやすい。また、膜厚が厚くなれば耐摩耗性が低下し、傷がつきやすくなることも避けられない。

【0028】ここで、金属酸化物としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、イットリア、ボロニア、マグネシア、カルシア、フェライト、ハフニア、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化タンゲスタン、酸化第二鉄、酸化第一銅、酸化第二銅、三酸化ニビスマス、酸化スズ、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化バナジウム等の単一酸化物や、チタン酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸リチウム等の水ガラス、アルミニケイ酸塩、リン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、チタン酸カルシウム、アルミニシリケート等の複合酸化物が好適に利用できる。中でも、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、酸化スズ、酸化亜鉛のいずれかを使用することが好ましい。小さく細かい凹凸を形成するにはシリカ、アルミナがよく、大きな凹凸を形成するにはジルコニア、チタニア、酸化スズ、酸化亜鉛が好ましい。ゾル塗布法においては、粒子径、後述するゾルの性状に関して様々なものが入手可能なシリカが好ましい。シリカは最も安価であり、実用性が非常に高い。

【0029】本発明において、金属酸化物粒子は水または親水性溶媒にコロイド状に分散させたゾルの形態とされるのが好ましい。親水性溶媒としては前記金属酸化物を安定に分散させ、基材上に均一かつ平滑な被膜を形成させうるものである限り、特に限定されないが、好ましいものとしては、沸点が200°C以下の有機溶媒を挙げることができる。好ましい有機溶媒の例としては、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、t-ブタノール、イソブタノール、n-ブタノール、2-メチルブロパノール、ペンタノール、エチレングリコール、モノアセトンアルコール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1-エトキシ-2-ブロパノール、1-ブトキシ-2-ブロパノール、1-ブロボキシ-2-ブロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、2-ブトキシエタノール等のアルコール系溶剤や、n-ヘキサン、トルエン、キシレン、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤を挙げることができる。

【0030】本発明において、ゾル塗布法によって基材表面に被膜形成する場合においては、金属酸化物0.05~20重量部、溶媒99.95~80重量部とするコーティング組成物を使用することが好ましい。前記塗布液を基材表面に塗布することにより、優れた防曇性を有し、光干渉や白濁のない透明な膜を形成することができる。

【0031】また、ゾル塗布法による場合、平均粒子径1~100nmの粒状金属酸化物、平均径1~50nm、平均長さ10~1000nmの鎖状金属酸化物、平均径1~50nm、平均長さ10~500nmの羽毛状または棒状金属酸化物のいずれかを使用することが好ましい。平均粒子径1~100nmの粒状金属酸化物としては、シリカ、ジルコニアなどが、平均径1~50nm、平均長さ10~1000nmの鎖状金属酸化物としては、シリカ、アルミナなどが、平均径1~50nm、平均長さ10~500nmの羽毛状または棒状金属酸化物としては、アルミナなどが挙げられる。鎖状、羽毛状、棒状金属酸化物を使用すれば、基材表面に形成した膜の耐久性を向上させることができる。また、粒状無機酸化物を使用すれば、所望の凹凸を有した上でより平滑性の高い膜を形成することができる。

【0032】本発明において、基材表面層には前記金属酸化物を前記基材表面に固定するためのバインダーを含有させることができる。バインダーにより基材表面との密着性は向上し、さらに高度な耐久性、耐摩耗性がえられるからである。バインダーとしては、糊薬、シリコーン等の無機質のバインダー、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等の有機質のバインダー等が利用できる。

【0033】本発明において、ゾル塗布液には、界面活性剤を含むことができる。添加が可能な界面活性剤の例としては、スルホン酸ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルアンモニウム塩、スルホン酸ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルナトリウム塩、脂肪酸カリセッケン、脂肪酸ナトリウムセッケン、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、アルキルサルフェートソーダ塩、アルキルエーテルサルフェートソーダ塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートソーダ塩、アルキルサルフェートTEA塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートTEA塩、2-エチルヘキ

シリアルキル硫酸エステルナトリウム塩、アシルメチルタウリン酸ナトリウム、ラウロイルメチルタウリン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ポリカルボン酸、オレオイルザルコシン、アミドエーテルサルフェート、ラウロイルザルコシネット、スルホFAエステルナトリウム塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンアセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウラート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレエート、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリエーテル変性シリコーン、ポリエステル変性シリコーン、ソルビタンラウラート、ソルビタンステアレート、ソルビタンパルミテート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンラウラート、ポリオキシエチレンソルビタンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンオレエート、グリセロールステアレート、ポリグリセリン脂肪酸エステル、アルキルアルキロールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、オキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンオクタデシルアミン、ポリオキシエチレンアルキルプロビレンジアミン、ポリオキシエチレンオキシプロビレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンステアレート等のノニオン性界面活性剤；ジメチルアルキルベタイン、アルキルグリシン、アミドベタイン、イミダゾリン等の両性界面活性剤；オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、1-ヒドロキシ-2-アルキルイミダゾリン4級塩、アルキルイソキノリニウムプロマイド、高分子アミン、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルイミダゾリン4級塩、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、アルキルプロピ

レンジアミン酢酸塩、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0034】本発明において、前記塗布液を基材表面に塗布する方法は、公知の方法から適宜選択すればよく、エーガン、エアレスガン、エアゾールスプレー等を用いたスプレーコーティング法、スピニコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、ロールコーティング法、刷毛塗り法、スポンジ塗り等があげられるが、これらに限定されるものではない。また、前記塗布液を基材表面に塗布する前の処理として、各種シャンプーやプライマー類、洗浄剤、コンパウンド類、帯電防止剤等を用いることもできる。

【0035】塗布液を基材表面に塗布した後の熱処理は、塗布液、基材の種類・性質に応じて適宜行えばよく、自然乾燥、加熱、赤外線・紫外線照射等いずれの方法でも良い。単に溶媒を揮散させ乾燥したのでもよい場合もある。熱処理を行う場合の方法としては、物品の表面に表面処理剤を塗布しついで熱処理するが、塗布および熱処理の回数は2回以上であってもよい。塗布のみを複数回繰り返した後一度で熱処理すること、塗布と熱処理の一連の操作を複数回行うことなど、様々な方法が挙げられる。

【0036】本発明において、図4のように、あらかじめ凹凸を形成した基材表面上に、さらに金属酸化物からなる凹凸層を形成することも可能である。あらかじめ形成する凹凸は、公知の方法より選択すれば良いが、前記のようにゾル塗布法、真空蒸着法、スパッタリング、CVDによって形成することが好ましく、その凹凸構造は前述の凹凸高さ・幅・表面粗さの範囲に入っていることが好ましい。また、形成する凹凸構造としては、前述のあらかじめ形成した凹凸構造を有する表面上にさらに金属酸化物からなる凹凸層を形成し、原子間力顕微鏡で測定した最表面の任意の位置における凹凸の平均高さおよび幅が、0.4nm以上200nm以下であり、中心線平均表面粗さRaが0.1nm以上50nm以下である層とを備えているようにする。より好ましくは凹凸平均高さ0.8nm以上40nm以下、凹凸平均幅9nm以上100nm以下、中心線平均表面粗さRaが0.1nm以上10nm以下とする。あらかじめ凹凸を形成した表面上にさらに凹凸を形成することでさらに良好な親水性表面が得られる。また、前記表面が干渉縞、白濁が認められるものであっても、それらを解消し、透明にする効果もある。凹凸層を形成する金属酸化物としては、前述の金属酸化物の中から選べば良い。これらの酸化物のゾルを使用してゾル塗布法により形成することが好ましい。ゾルは様々な粒子径・性状のものが入手可能であり、表面に形成した凹部に入り込ませるために最適なものを選ぶことができる。酸化物ゾルは前述の各種金属酸化物が挙げられるが、中でも粒子径が50nm以下のものが好ましい。あらかじめ形成した凹凸に入り込むた

め、基材表面の表面積は大きくなり、一層親水性が高まるからである。また、スパッタあるいはCVDによって前記酸化物の被膜を形成する方法も好ましい。スパッタあるいはCVDによれば、被膜形成する前の親水性複合材の凹凸を生かした被膜を形成することが可能となる。CVDやスパッタにおいて処理温度を高くすることにより、耐アルカリ性、耐温水性などの耐久性をより向上させることが可能である。

【0037】また、基材の最表面には、金属粒子を光還元法により、固定することも可能である。この場合、電子捕捉効果を有する金属を添加することにより、親水機能を高めることができる。電子捕捉効果を有する金属とは、Pt、Pd、Au、Ag、Cu、Ni、Fe、Co、Zn等のイオン化傾向の小さく、自身が還元されやすい金属をいう。これらの金属は、複数併用しても構わない。この場合の金属の平均粒子径は200nm以下であることが好ましい。光の干渉、乱反射による発色、白濁を防止するためである。

【0038】また、基材表面に形成した金属酸化物層粒子の間隙にその間隙よりも小さな粒径の粒子を充填させることも可能である。間隙に粒子を充填することで、基材表面の表面積を大きくすることができ、親水性の向上につながる。また、間隙に充填した粒子によって、金属酸化物層粒子を結合させることができ、基材への密着性が向上する。前記間隙より小さい粒径の粒子としては、Sn、Ti、Ag、Cu、Zn、Fe、Pt、Co、Pd、Ni等が挙げられる。前記電子捕捉効果を有する金属を充填すれば、さらなる親水性の向上が期待できる。

#### 【0039】

【実施例1】第1の実施例について説明する。ケイフ化水素酸溶液にて処理することにより微細な凹凸を表面層に形成した鏡を300mm×150mmに切り出し、

|       | 水道水<br>pH 6.8 | アルカリ水<br>pH 12 | アルカリ水<br>pH 14 |
|-------|---------------|----------------|----------------|
| 鏡     | 1             | 1              | 1              |
| 凹凸処理鏡 | 1             | 4              | 5              |

【0042】表2より、未処理の鏡は洗浄する水質による汚染性回復の差はない。しかし、凹凸処理を施した鏡とアルカリ水を組み合わせたことにより水道水の洗浄に比べて、大幅な親水性の回復が確認できた。また、上記の試験を繰り返し行ったところ80日以上の長期間において複合材表面は清浄かつ親水性を再現することが確認できた。よって複合材表面が汚染負荷等により汚れが付着し、清浄な表面及び親水性が失われたとしてもアルカリ洗浄を行うことにより繰り返し清浄な表面を再現することが可能である。

#### 【0043】

【実施例2】第二の実施例について説明する。実施例1に示した試料1と同様の試料を試料3として用いた。この試料を浴室の壁に設置して防汚評価を行った。試料の

試料1を得た。また、比較試料として表面処理を施していない一般の鏡も同様に300mm×150mmに切り出し、試料2を得た。試料1の中心線平均表面粗さ：5.46nm、凹凸の高さ：26.12nm、凹凸の幅：47.34nm、試料2の中心線平均表面粗さ：1.23nm、凹凸の高さ：6.97nm、凹凸の幅：0nmであった。これらの試料を浴室の壁に設置して防汚評価を行った。試料の位置は、通常浴室の鏡が設置してある位置と同等の位置に設置した。入浴人数は1日4人とした。この入浴試験を繰り返し、試料表面と水との接触角が約50°程度になるまで実施した。この試料を水道水(pH 6.8)及び水酸化ナトリウムを水で希釈してpHを調整したアルカリ水(pH 12, 14)にて洗浄を行った。洗浄方法は、汚染負荷を行った試料を壁面に設置した状態で各種洗浄水にてスプレー噴霧を行った。スプレー噴霧後10分経過した後に純水で洗い流し、乾燥させてから接触角を測定した。水との接触角測定には、接触角測定装置CA-X150(協和界面科学製)を使用した。洗浄効果に関する評価方法は、前記洗浄前後における接触角の差を5段階に分けた表1の評価基準に従い行った。また、その評価結果を表2に示す。

#### 【0040】

#### 【表1】

| 段階 | 接触角の差 |       |
|----|-------|-------|
| 1  | 5°    | 未満    |
| 2  | 5°以上  | 10°未満 |
| 3  | 10°以上 | 20°未満 |
| 4  | 20°以上 | 30°未満 |
| 5  | 30°以上 |       |

#### 【0041】

#### 【表2】

位置は、通常浴室の鏡が設置してある位置と同等の位置に設置した。入浴人数は1日4人とした。この入浴試験を繰り返し、試料表面と水との接触角が約50°程度になるまで実施した。この試料を水酸化ナトリウムを水で希釈して各種pHに調整したアルカリ水にて洗浄を行った。洗浄方法は、汚染負荷を行った試料を壁面に設置した状態で各種洗浄水にてスプレー噴霧を行った。スプレー噴霧後10分経過した後に純水で洗い流し、乾燥させてから接触角を測定した。水との接触角測定には、接触角測定装置CA-X150(協和界面科学製)を使用した。洗浄効果に関する評価方法は、前記洗浄前後における接触角の差を5段階に分けた表1の評価基準に従い行った。また、その評価結果を表3に示す。

#### 【0044】

【表3】

| 洗浄水のpH値 |    |    |    |
|---------|----|----|----|
| 8       | 10 | 12 | 14 |
| 1       | 3  | 4  | 5  |

【004.5】表3より、pH 8より高い洗浄水の洗浄により接触角は下がり、親水性が回復することが確認できた。本実験の範囲内では、洗浄水のpH値は高いほど親水性を良好に回復させることができることが確認できた。また、市販されているアルカリ性洗剤のカビキラー（pH 13、ジョンソン社製）には、水酸化ナトリウムの他に界面活性剤及び次亜塩素酸ソーダが添加されていることからより効果的に洗浄による親水回復性を発揮できる。さらには、使用環境等により部材表面に発生したカビ等についても市販されているアルカリ性洗剤のカビキラー（pH 13、ジョンソン社製）にて洗浄することにより除去することが可能であることから清浄な部材表面を良好に再現することが可能である。

#### 【004.6】

【実施例3】第三の実施例について説明する。実施例1に示した試料1と同じ試料を用いた。この試料を浴室の壁に設置して防汚評価を行った。試料の位置は、通常浴室の鏡が設置してある位置と同等の位置に設置した。入浴人数は1日4人とした。この入浴試験を繰り返し、試料表面と水との接触角が約50°程度になるまで実施した。この試料を市販されているアルカリ性洗剤のカビキラー（pH 13、ジョンソン社製）にて洗浄を行った。洗浄方法は、汚染負荷を行った試料を壁面に設置した状態で各種洗浄水にてスプレー噴霧を行った。スプレー噴霧後10分経過した後に水道水で洗い流し、乾燥させてから接触角を測定した。水との接触角測定には、接触角測定装置CA-X150（協和界面科学製）を使用した。その結果、汚染負荷後は、63.3°であったがアルカリ性洗剤洗浄後は、24.4°まで親水性を回復したことからケミカルエッティングにより、微細な凹凸構造を有する表面層を備えた複合材においても市販のアルカリ性洗剤による手軽な洗浄を行うことにより、清浄でかつ水との接触角が30°以下の状態を再現できることが確認できた。また、上記の洗浄試験を繰り返し行ったところ80日以上の長期間において複合材表面は清浄でかつ親水性を再現することが確認できた。よって複合材表面が汚染負荷等により汚れが付着し、清浄な表面及び親水性が失われたとしても市販のアルカリ性洗剤による手軽な洗浄を行うことにより繰り返し清浄な表面を再現することが可能である。

#### 【004.7】

【実施例4】第四の実施例について説明する。100mm×100mmに切り出したガラス上にスパッタリング装置HSM-752（島津製作所製）にてターゲット：Si、Ar:40cc/min、O<sub>2</sub>:10cc/min

の条件下にてスパッタリングを実施し、SiO<sub>2</sub>膜厚50nmおよび20nmの試料を作成した。なお、試料の表面状態は、それぞれSiO<sub>2</sub>膜厚50nmでは、中心線平均表面粗さ：1.12nm、凹凸の高さ：1.49nm、SiO<sub>2</sub>膜厚20nmでは、中心線平均表面粗さ：0.51nm、凹凸の高さ：1.15nm、であった。これらの試料を浴室の壁に設置して、防汚評価を行った。入浴人数は、1日4人とし、この入浴試験を繰り返し、試料表面と水との接触角が約50°程度になるまで行い、市販されているアルカリ性洗剤のカビキラー（pH 13、ジョンソン社製）にて洗浄を行った。洗浄方法は、汚染負荷を行った試料を壁面に設置した状態で洗剤にてスプレー噴霧を行い、スプレー噴霧後5分経過した後に水道水で洗い流し、乾燥させてから接触角を測定した。水との接触角測定には、接触角測定器CA-X150（協和界面科学製）を使用した。その結果、SiO<sub>2</sub>膜厚50nmの試料では、汚染負荷後は、51.2°であったがアルカリ性洗剤洗浄後は、10.7°まで親水性を回復し、また、SiO<sub>2</sub>膜厚20nmの試料では、汚染負荷後は、48.6°であったがアルカリ性洗剤洗浄後は、11.9°まで親水性を回復したことからスパッタリングにて形成された凹凸構造を有する表面層を備えた複合材においてもアルカリ性洗剤洗浄を行うことにより、清浄でかつ水との接触角が30°以下の状態を再現できることが確認できた。

#### 【004.8】

【実施例5】第五の実施例について説明する。ケイフッ化水素酸溶液にて処理することにより微細な凹凸を表面層に形成した鏡を300mm×150mmに切り出し、試料を得た。この試料を浴室の壁に設置し、強制的な汚染負荷を実施し、防汚試験を実施した。汚染負荷は、試料を壁に設置した状態で、石鹼水（固体石鹼、植物物語、ライオン製0.5gを水道水1リットルに溶かしたもの）を噴霧し、5分経過後、シャンプー（シャンプー、スーパー・マイルドシャンプーS、資生堂製：0.5gを水道水1リットルに溶かしたもの）を噴霧し、その後アルブミン（アルブミン、和光純薬工業製：0.1gを蒸留水1リットルに溶かし、リン酸緩衝剤粉末、和光純薬工業製を適量添加し、pH 7.4に調整したもの）を噴霧し、5分経過した後、リンス（リンス、スーパー・マイルドリンス、資生堂製：0.5gを水道水1リットルに溶かしたもの）を噴霧した。その後、恒温槽ADP-31（ヤマト化学製）にて50°C、15分乾燥後、水道水にて流水洗浄を行い試料表面が乾燥した後、接触角の測定を行った。水との接触角測定には、接触角測定装置CA-X150（協和界面科学製）を使用した。以上を1回の行程として、1行程終了時において試料表面の親水性を確認し、試料全面が撥水状態を示すまで繰り返した。試料全面が撥水状態を呈することを確認した後、洗浄を実施し、都度、試料表面と水との接触角を測定し

た。その結果、試料全面が撥水性を示した洗浄前の接触角は、73.2°であったが、市販されているアルカリ性洗剤のカビキラー（pH 13、ジョンソン社製）を用いて洗浄を行った。洗浄方法は、汚染負荷を行った試料を壁面に設置した状態で洗剤にてスプレー噴霧を行い、スプレー噴霧後10分経過した後に水道水で洗い流し、乾燥させてから接触角を測定した。洗浄後は、28.3°と接触角は下がる傾向を示したが、一部分、親水しない箇所が見られた。しかしながら、さらに市販の中性洗剤ルックお風呂の洗剤（ライオン製）にて前記と同様の洗浄を実施することにより接触角は22.4°となり、十分な親水性を呈することが確認された。よって、表面層に凹凸構造を備えた部材において、汚れ等が付着し、清浄性、親水性が失われた場合、カビキラー（pH: 13、ジョンソン製）のようなアルカリ性洗剤にて洗浄をおこなったとしても強固に付着した汚れのために部分的に親水性を回復しないような場合が発生したとしてもさらに中性洗剤にて洗浄を行うという洗浄手段を実施することにより十分な親水性を繰り返し回復させることが可能になると考えられる。また、鏡表面に付着した石鹼汚れ等については、歯磨き粉を使用することも有効な清浄化手段であり、十分に汚れを除去することが可能である。

#### 【0049】

【実施例6】第六の実施例について説明する。ケイフッ化水素酸溶液にて処理することにより微細な凹凸を表面層に形成した鏡を300mm×150mmに切り出し、試料を得た。この試料を浴室の壁に設置し、防汚試験を実施した。試料の位置は、通常浴室の鏡が設置してある位置と同等の位置に設置した。入浴人数は1日4人とした。この入浴試験を繰り返し、試料表面と水との接触角が約50°程度になるまで実施した。この試料を市販されている弱アルカリ性還元型漂白剤のハイドロハイター（花王社製）にて洗浄を行った。洗浄方法は、汚染負荷を行った試料を壁面に設置した状態で40°Cのお湯1リットルにハイドロハイター5gを溶かした洗浄水にてスプレー噴霧を行った。スプレー噴霧後10分経過した後に水道水で洗い流し、乾燥させてから接触角を測定した。水との接触角測定には、接触角測定装置CA-X150（協和界面科学製）を使用した。その結果、汚染負荷後は、試料表面は、黄色い汚れが付着しており48.8°であったがアルカリ性還元型漂白剤洗浄後は、1

4.9°まで親水性を回復するとともに試料表面は黄色から初期の清浄な状態に回復していたことからケミカルエッティングにより、微細な凹凸構造を有する表面層を備えた複合材において、市販のアルカリ性還元型漂白剤による手軽な洗浄を行うことにより、水道水の鉄分による黄色い汚れに対しても清浄でかつ水との接触角が30°以下の状態を再現できることが確認できた。

#### 【0050】

【実施例7】第七の実施例について説明する。CV法によりガラス表面に酸化スズをコーティングし、試料を作成した。なお、試料の大きさは、300mm×150mmとした。上記試料における初期の水との接触角を測定し、その後、アルカリ性洗剤（ファインクリーンU pH 11.5、東京硝子器械製）を用いた超音波洗浄装置NS-600（日本精機製）により試料を45分間洗浄処理した。その後、純水にて60分間洗浄処理を実施し、表面が乾燥した後、水との接触角を測定した。なお、水との接触角測定には接触角測定装置CA-X150（協和界面科学製）を使用した。その結果、洗浄前の水との接触角は、19.6°であったが、洗浄後には5.8°まで親水性が回復したことから部材表面の親水性が失われたとしてもアルカリ性洗剤と超音波洗浄を組み合わせた洗浄処理を施すことにより繰り返し十分な親水性の回復が可能であると考えられる。

#### 【0051】

【発明の効果】アルカリ水で複合材表面を洗浄する工程を繰り返し行うことにより、付着汚れの負荷の大きな場合であっても、複合材表面を清浄な状態に維持可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】凹凸表面の模式的な断面図を示す。

【図2】基材に直接凹凸を形成した場合の模式的な断面図を示す。

【図3】基材に金属酸化物層を被覆し凹凸を形成した場合の模式的な断面図を示す。

【図4】凹凸表面上にさらに凹凸を形成した場合の模式的な断面図を示す。

#### 【符号の説明】

H: 凹凸高さ

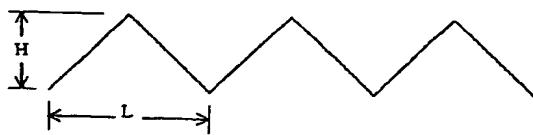
L: 凹凸幅

1: 基材

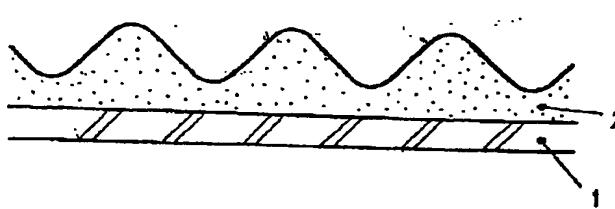
2: 金属酸化物層

層

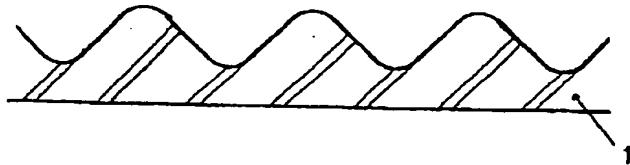
【図1】



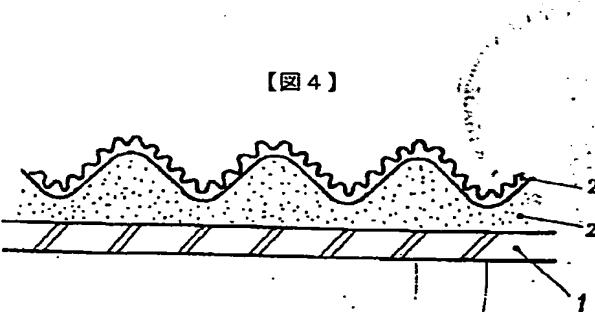
【図2】



【図3】



【図4】



## フロントページの続き

(72)発明者 森原 かおり  
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1  
号 東陶機器株式会社内

(72)発明者 豊福 信次  
福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1  
号 東陶機器株式会社内

Fターム(参考) 2K009 BB01 BB02 BB06 CC02 CC47  
DD02 EE05  
3B201 AA01 AA46 BB92 CB01 CC21  
3D025 AA04 AC20 AD13  
4F006 AB69 AB74 BA10 BA11 CA04  
CA07 DA04 EA01  
4H003 BA12 DA05 DA06 DA08 DA11  
DA13 DA17 DA19 DA20 DC04  
EA21 ED02 FA28